

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 85103306.8

⑤ Int. Cl.⁴: **C 07 C 57/13**
C 07 C 51/567
//C23F11/12, C10M129/26

⑲ Anmeldetag: 21.03.85

③① Priorität: 29.03.84 DE 3411531

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 02.10.85 Patentblatt 85/40

⑧⑧ Veröffentlichungstag des später
 veröffentlichten Recherchenberichts: 23.04.86

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
 BE DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
 Carl-Bosch-Strasse 38
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: Bronstert, Klaus, Dr.
 Gartenstrasse 26
 D-6719 Carlsberg(DE)

⑦② Erfinder: Vogel, Hans-Henning, Dr.
 Hans-Purmann-Strasse 7c
 D-6710 Frankenthal(DE)

⑦② Erfinder: Rath, Hans Peter, Dr.
 Friedhofstrasse 7
 D-6718 Gruenstadt(DE)

⑤④ Verfahren zur Umsetzung von Olefinen mit Maleinsäureanhydrid und verwendung der erhaltenen
 Bernsteinsäureanhydride zur Herstellung von Korrosionsschutzmitteln und Mineralöhlifsmitteln.

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von
 olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere
 von dimeren bis polymeren Isobutenderivaten, die ein
 mittleres Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel M_n von
 100 bis 3000 aufweisen, mit Maleinsäureanhydrid im mole-
 ren Mengenverhältnis Maleinsäureanhydrid zu Olefin von
 0,2 bis 3,0 in Gegenwart von 1 bis 5000 Gew.-ppm eines
 Alkoxids des Titans, Zirkons, Vanadins oder Aluminiums bei
 Temperaturen zwischen 150 und 280°C unter Bildung der
 entsprechenden Bernsteinsäureanhydride und deren Ver-
 wendung zur Herstellung von Korrosionsschutzmitteln oder
 Mineralöhlifsmitteln.

EP 0 156 310 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0156310
Nummer der Anmeldung

EP 85 10 3306

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	US-A-2 768 175 (YOUNG et al.) * Anspruch 1; Spalte 1, Zeilen 64-66 * -----	1	C 07 C 57/13 C 07 C 51/567// C 23 F 11/12 C 10 M 129/26
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 07 C 57/00 C 07 C 51/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-02-1986	Prüfer KLAG M. J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 85103306.8

22 Anmeldetag: 21.03.85

51 Int. Cl.⁴: **C 07 C 57/13**
C 07 C 51/567
//C23F11/12, C10M129/26

30 Priorität: 29.03.84 DE 3411531

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.10.85 Patentblatt 85/40

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Bronstert, Klaus, Dr.
Gartenstrasse 26
D-6719 Carlsberg(DE)

72 Erfinder: Vogel, Hans-Henning, Dr.
Hans-Purmann-Strasse 7c
D-6710 Frankenthal(DE)

72 Erfinder: Rath, Hans Peter, Dr.
Friedhofstrasse 7
D-6718 Gruenstadt(DE)

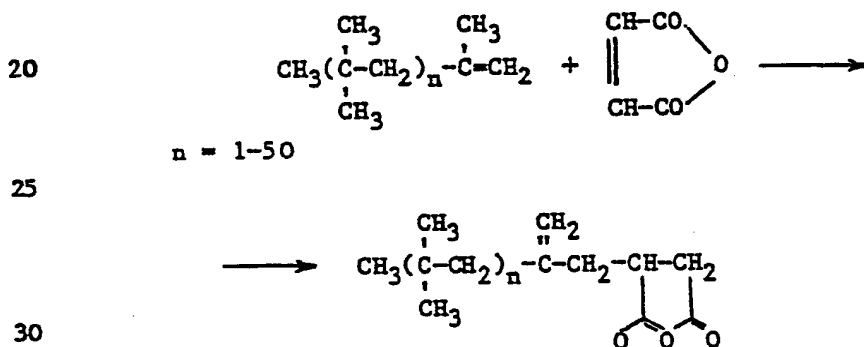
54 Verfahren zur Umsetzung von Olefinen mit Maleinsäureanhydrid und Verwendung der erhaltenen Bernsteinsäureanhydride zur Herstellung von Korrosionsschutzmitteln und Mineralöhlölmitteln.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere von dimeren bis polymeren Isobutenderivaten, die ein mittleres Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel M_n von 100 bis 3000 aufweisen, mit Maleinsäureanhydrid im molaren Mengenverhältnis Maleinsäureanhydrid zu Olefin von 0,2 bis 3,0 in Gegenwart von 1 bis 5000 Gew.-ppm eines Alkoxids des Titans, Zirkons, Vanadins oder Aluminiums bei Temperaturen zwischen 150 und 280°C unter Bildung der entsprechenden Bernsteinsäureanhydride und deren Verwendung zur Herstellung von Korrosionsschutzmitteln oder Mineralöhlölmitteln.

EP 0 156 310 A2

Verfahren zur Umsetzung von Olefinen mit Maleinsäureanhydrid und Verwendung der erhaltenen Bernsteinsäureanhydride zur Herstellung von Korrosionsschutzmitteln und Mineralölhilfsmitteln

- 05 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere von dimeren bis polymeren Isobutenderivaten, die ein mittleres Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel M_n von 100 bis 3000 aufweisen, mit Maleinsäureanhydrid im molaren Mengenverhältnis Maleinsäureanhydrid zu Olefin von 0,2 bis 3,0 in Gegenwart von
- 10 1 bis 5000 Gew.-ppm, bezogen auf das Olefin, eines Nebenreaktionen verhindernden Zusatzstoffes bei Temperaturen zwischen 150 und 280°C unter Bildung der entsprechenden Bernsteinsäureanhydride sowie deren Verwendung zur Herstellung von Korrosionsschutzmitteln oder Mineralölhilfsmitteln.
- 15 Bei Umsetzungen von Olefinen mit Maleinsäureanhydrid entstehen bei erhöhten Temperaturen die entsprechenden Addukte z.B. nach dem folgenden Reaktionsschema:



- die Polyisobutylen-Bernsteinsäureanhydride. Für derartige Umsetzungen in der Wärme werden aber sehr lange Reaktionszeiten benötigt, beispielsweise
- 35 18 Stunden bei einer Temperatur von 230°C (vgl. US-A-3 306 901), so daß eine Beschleunigung der Additionsreaktion erstrebenswert ist.

- Es ist bereits bekannt, zur Erfüllung dieses Erfordernisses die Umsetzung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Maleinsäureanhydrid
- 40 in Gegenwart von katalytischen Mengen eines Zusatzstoffes vorzunehmen. So werden nach bekannten Verfahren die Reaktionszeiten auf ein zufriedenstellendes Maß dadurch gesenkt, daß man die Additionsreaktionen in Anwesenheit geringer Mengen, im allgemeinen in Gegenwart von 1 bis 5000 Gew.-ppm, von Substanzen wie Furanderivate (vgl. US-A-4 388 471), Jod (vgl. GB-A-1 356 802), Brom (vgl. GB-A-1 480 453), eines α -Bromdialkylketons (vgl. US-A-3 953 475 und 3 954 812), Chlorwasserstoff oder Calciumbromid

(vgl. US-A-3 935 249), eines Hydantoinderivates (vgl. US-A-3 927 041), p-Toluolsulfonsäure (vgl. US-A-3 855 251), eines Nickelsalzes (vgl. GB-A-2 081 274) oder eines Bromphenols (vgl. US-A-4 278 604) ausführt.

- 05 Bei diesen bekannten Verfahren wird aber häufig das Olefin nur zu einem geringen Grade umgewandelt. Zudem besteht bei der Verwendung von Halogenverbindungen auch noch ein erhebliches Risiko wegen der Giftigkeit der entstandenen Reaktionsmischung und der Zersetzung von Polyisobutylen bei höheren Temperaturen. Die bekannten Verfahren weisen auch noch den Nach-
- 10 teil auf, daß sich während der Umsetzung Feststoffe von brauner bis schwarzer Farbe bilden, die die Kesselwandungen oder in schlimmeren Fällen das Reaktionsprodukt verschmutzen. Noch ungünstiger ist die Bildung harzartiger Rückstände, die das Reaktionsprodukt unbrauchbar machen, wenn es aufgrund des Molekulargewichtes nicht mehr destillativ gereinigt
- 15 werden kann.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die oben erwähnten Nachteile zu vermeiden und ein Verfahren zur adduktbildenden Reaktion von Olefinen mit Maleinsäureanhydrid aufzufinden, bei dem der Umsatz beschleunigt, die
- 20 Ausbeute erhöht und die Harzbildung des Maleinsäureanhydrids vermindert wird.

- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in dem eingangs beschriebenen Verfahren als die Nebenreaktionen verhindernde Zusatzstoffe
- 25 Alkoxide des Titans, Zirkons, Vanadins oder Aluminiums verwendet werden. Bevorzugt werden C_2 - bis C_4 -Alkoxide eingesetzt.

- Als olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe kommen alle Verbindungen und deren Gemische in Frage, die endständige oder innenliegende Doppelbin-
- 30 dungen aufweisen und ein mittleres Molekulargewicht (M_n) zwischen 100 und 3000 besitzen.

- Unter olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen werden insbesondere monomere, oligomere oder polymere C_8 - bis C_{14} -Alkene verstanden, deren
- 35 Ketten gegebenenfalls verzweigt sind und die ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) M_n von 100 bis 3000 aufweisen, wobei das mittlere Molekulargewicht M_n mit Hilfe des osmotischen Drucks der Chloroformlösung bestimmt werden kann. Zu den olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die der Additionsreaktion unterworfen werden, gehören beispielsweise
- 40 1-Octen, 2-Methyl-penten, 2-Methyl-5-propyl-1-hexen, 3-Cyclohexyl-1-buten oder die Oligomeren von C_2 - bis C_{20} -Olefinen, beispielsweise die Oligomeren von Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobuten, 1-Hexen, 1-Octen ect. sowie die Polyisobutene mit M_n von 250 bis 3000 und das Diisobuten. Bevor-

zugte olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind dimere bis polymere Isobutenderivate, also das Diisobuten, oligomere Isobutene mit M_n zwischen 200 und 350 und polymere Isobutene mit M_n zwischen 250 und 3000. Zur Herstellung der oligomeren und polymeren Isobutene wird auf die einschlägige Literatur verwiesen (vgl. z.B. H. Güterbock, "Chemische Technologie der Kunststoffe, Polyisobutylene", Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1959 oder "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 19, 1980, Seiten 211 bis 223, Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim).

- 10 Die Umsetzung der olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Maleinsäureanhydrid erfolgt im molaren Mengenverhältnis, d.h. im Stoffmengenverhältnis, bezogen auf Mole der Komponenten, Maleinsäureanhydrid zu Olefin von 0,2 bis 3,0, bevorzugt 0,5 zu 2,0. Insbesondere bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem äquimolare Mengen Olefin und Maleinsäureanhydrid eingesetzt werden können.

Zur Vermeidung von Nebenreaktionen bei der Additionsreaktion des Maleinsäureanhydrids arbeitet man in Gegenwart von 1 bis 5000, bevorzugt 5 bis 1000 Gew.-ppm, bezogen auf das eingesetzte Olefin, eines Zusatzstoffes, der die gewünschte Additionsreaktion beschleunigen soll. Derartige Zusatzstoffe sind, wie eingangs erwähnt, bekannt. Sie bewirken eine Verringerung der Reaktionszeit und eine Erhöhung des Umsetzungsgrades des jeweiligen Olefins. Als hauptsächliche Nebenreaktion ist zu erwähnen die Bildung von Polymaleinsäureanhydrid, das als fester Rückstand anfällt, oder Polymaleinsäureanhydrid mit olefinischem Anteil aus radikalischer Copolymerisation von Olefin und Maleinsäureanhydrid, das meist in Form eines klebrigen Harzes anfällt.

- 30 Die Additionsreaktion unter Bildung der entsprechenden Bernsteinsäureanhydride erfolgt in der Wärme bei Temperaturen zwischen 150 und 280, bevorzugt 180 und 230°C. Die Umsetzung selbst kann in einem Rührautoklaven vorgenommen werden, ein Lösungsmittel ist nicht erforderlich. Die Reaktionszeiten liegen gewöhnlich bei bis zu 20 Stunden. Zweckmäßigerweise wird in Anwesenheit eines Inertgases so verfahren, daß im Reaktionsgefäß zu Beginn der Reaktion ein Druck zwischen 5 und 1000, bevorzugt 5 und 100 mbar eingestellt wird. Je nach Olefinkomponente herrscht nach dem Hochheizen auf Reaktionstemperatur in der Reaktionszone ein Druck von 1 bis 10 bar. Als Inertatmosphäre wird bevorzugt Stickstoff- oder Kohlendioxidatmosphäre verwendet. Nachdem die Reaktion beendet ist, läßt man abkühlen und arbeitet bevorzugt die Reaktionsmasse destillativ auf. Die Reaktionsteilnehmer sollen nach Möglichkeit wasserfrei sein.

- Nach erfindungsgemäßem Verfahren sollen als Zusatzstoffe Alkoxide, bevorzugt die C_2 - bis C_4 -Alkoxide, des Titans, Zirkons, Vanadins oder Aluminiums eingesetzt werden. Derartige Verbindungen sind an sich bekannt und beispielsweise im Alfa-Catalog 1981 der Firma Ventrums GmbH, Zeppelinstraße 7, D-7500 Karlsruhe 1 als sog. Alfa-Produkte aufgeführt. Insbesondere geeignete Alkoxide sind die Verbindungen: Titan(IV)butoxid = $Ti(C_4H_9O)_4$, Titan(IV)i-butoxid = $Ti[(CH_3)_2CHCH_2O]_4$, Titan(IV)ethoxid = $Ti(C_2H_5O)_4$, Titan(IV)i-propoxid = $Ti(OC_3H_7)_4$, Titan(IV)n-propoxid = $Ti(C_3H_7O)_4$, Zirkon n-butoxid-Butanolkomplex = $(C_4H_9O)_4Zr.C_4H_9OH$, Zirkon-i-propoxid = $Zr(OC_3H_7)_4$, Zirkon-n-propoxid = $Zr(OC_3H_7)_4$, Vanadin(V)tri-n-butoxid-oxid = $VO(OC_4H_9)_3$, Vanadin(V)triethoxid-oxid = $VO(OC_2H_5)_3$, Vanadin(V)tri-i-propoxid-oxid = $VO(OC_3H_7)_3$, Vanadin(V)tris-n-propoxid-oxid = $VO(OC_3H_7)_3$, Aluminium-i-butoxid = $Al(OC_4H_9)_3$, Aluminium-n-butoxid = $Al(OC_4H_9)_3$, Aluminium-s-butoxid = $Al(OC_4H_9)_3$, Aluminium-t-butoxid = $Al(OC_4H_9)_3$ oder Aluminium-i-propoxid = $Al(OC_3H_7)_3$. Die erwähnten Alkoxide liegen in flüssigem Zustand, gegebenenfalls als Komplexverbindung mit dem entsprechenden Alkohol, vor und werden in dieser Form bei der Additionsreaktion verwendet. Sie werden mit einem Reinheitsgrad von 95 bis 99 Gew.%, bei den Alkoxiden des Aluminiums von 90 bis 99 Gew.%, eingesetzt. Die zu verwendenden Alkoxide sind in der Reaktionsmischung löslich.

- Die mit der Erfindung erzielbaren Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, daß die Umsetzung der olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Maleinsäure auf eine Reaktionszeit zwischen 3,5 bis 7,0, bevorzugt 3,5 bis 5,0 Stunden, beschleunigt und das Olefin bei der Reaktion isomerisiert wird, wodurch eine Ausbeuteerhöhung erreicht wird. Gleichzeitig wird eine Minderung der Harzbildung oder Isomerisierung zu Fumarsäure aus Maleinsäureanhydrid beobachtet. Ein weiterer Vorteil ist die Abwesenheit von Lösungsmitteln und die Tatsache, daß keine halogenhaltigen giftigen Reaktionsprodukte entstehen.

- Die erhaltenen maleinisierten Olefinreaktionsprodukte mit mittleren Molekulargewichten (M_n) von 200 bis 350 werden zur Herstellung von Korrosionsschutzmitteln für wäßrige oder organische Systeme verwendet. Die erhaltenen Olefinbernsteinsäureanhydride mit mittleren Molekulargewichten (M_n) von 250 bis 3000 können auf einfache Weise in Verbindungen umgewandelt werden, die sich als Mineralölhilfsmittel wie Schmiermittelzusätze eignen. Hierzu können sie mit mehrwertigen Alkoholen in die entsprechenden Ester oder mit Aminen in die entsprechenden Salze, Amide oder Imide überführt werden, welche dann, z.B. in Schmieröle, eingemischt werden (vgl. GB-A-1 483 729 und GB-A-2 081 274). Derartige Verfahren sind bekannt, so daß sie hier nicht weiter erläutert werden müssen.

Beispiel 1

- 500 g Polyisobuten (M_n 930), 50 g Maleinsäureanhydrid und 500 ppm Titan(IV)n-butoxid $[Ti(C_4H_9O)_4]$ werden in einem 1 l Autoklav aus V2A-Stahl, der mit Magnetstäbchen gerührt wird, vorgelegt, mit Stickstoff gespült, auf 2 mbar evakuiert und dann im Ölbad auf 225°C unter starkem Rühren aufgeheizt. Nach 4 h bei 225°C wird der Reaktor entspannt und nicht umgesetztes Maleinsäureanhydrid (MSA) destillativ bei 2 mbar Vakuum abgetrennt.
- 10 Das verbleibende Reaktionsgemisch enthält 40 Gew.% nichtumgesetztes Polyisobuten (PIB) und 60 Gew.% Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid (PIBSA). Die Analyse erfolgt durch präparative, säulenchromatographische Trennung mit Kieselgel als Adsorbens, Hexan als Elutionsmittel für PIB und Toluol/Aceton im Gewichtsverhältnis 9:1 für PIBSA. Der endständige Doppelbindungsanteil des unumgesetzten PIB beträgt 14 %. Ein Rückstand in fester oder harzartiger Form wird nicht im Produkt gefunden. Lediglich an Rührer und Wandungen finden sich Ablagerungen, die nach Entfernung von PIB und PIBSA durch eine Toluolwäsche in Aceton gelöst werden. Die Lösung wird in einen Kolben überführt, eingedampft und der Rückstand gravimetrisch bestimmt. Er beträgt weniger als 0,2 g.

Vergleichsbeispiel 1

- Bei völlig analoger Arbeitsweise gemäß Beispiel 1 ohne Titan(IV)n-butoxid wird ein Umsatz von nur 50 Gew.%, bezogen auf PIB, ein endständiger Doppelbindungsgehalt des unumgesetzten PIB von 14 % und ein Rückstand von 2,6 g gefunden. Darin ist auch ein fester Rückstand enthalten, der durch Druckfiltration des Ansatzes, Toluolwäsche des Filtrerrückstandes und anschließender Trocknung erhalten wurde.

30

Beispiel 2

- Ein technisches Gemisch aus 2,4,4-Trimethylpenten(1) und -(2) wird mit 500 ppm Titan(IV)n-butoxid $[Ti(C_4H_9O)_4]$ in einem 1 l V2A-Autoklav, der mit Magnetstäbchen gerührt wird, vorgelegt, mit Stickstoff gespült, auf 15 mbar evakuiert und dann im Ölbad auf 225°C aufgeheizt. Die Zugabe von 350 g MSA erfolgt mit einer Geschwindigkeit von 100 g/h und einer Startmenge von 50 g mittels Dosierpumpe. Nach 3 h ist diese Zugabe beendet und man läßt den Ansatz 4 h nachreagieren. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz 40 filtriert und der Rückstand mit Toluol sorgfältig gewaschen und getrocknet.

Auch das Reaktionsgefäß wird mit Toluol gespült und der verbleibende Belag in Aceton gelöst und im Kölbchen eingedampft. Die Summe der Rück-

stände aus Filtration und Eindampfung ist kleiner als 0,2 g. Der Olefinumsatz beträgt 70 Gew.% und wird destillativ bestimmt, der MSA-Umsatz ist quantitativ. Der Anteil des Restolefins an 2,4,4-Trimethylpenten(1) ist 33 Gew.%.

05

Vergleichsbeispiel 2

Bei völlig analoger Arbeitsweise gemäß Beispiel 2 ohne Titan(IV)n-butoxid wird ein vergleichbarer Umsatz erzielt, jedoch 0,6 g Rückstand erhalten.
10 und im Restolefin einen 2,4,4-Trimethylpenten(1)-Gehalt von nur 11 %.

Umsetzung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Maleinsäureanhydrid

Beispiel	Olefin Art	Menge [g]	MSA [g]	Zusatz [ppm]	Druck [mbar]	Tempe- ratur [°C]	Dauer [h]	Umsatz* [Gew. %]	Rückstand [g]	Doppelbin- dungsanteil in %** -C=CH ₂ -CH ₃
1	PIB (M _n 930)	500	50	500	2	500-1200	225	4	57	<0,2
Vergleich	PIB (M _n 930)	500	50	-	2	500-1200	225	4	50	2,6
2	2,4,4-Tri- methylpenten	500	350	500	15	9-10 bar	225	7	70	0,2
Vergleich	"	500	350	-	15	9-10 bar	225	7	68	0,6

* bezogen auf Olefin

** bezogen auf die Gesamtheit der Doppelbindungen, die im nichtumgesetzten Olefin noch vorhanden sind

0156310

Patentansprüche

- 05 1. Verfahren zur Umsetzung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere von dimeren bis polymeren Isobutenderivaten, die ein mittleres Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel M_n von 100 bis 3000 aufweisen, mit Maleinsäureanhydrid im molaren Mengenverhältnis Maleinsäureanhydrid zu Olefin von 0,2 bis 3,0 in Gegenwart von 1 bis 5000 Gew.-ppm, bezogen auf das Olefin, eines Nebenreaktionen verhindernden Zusatzstoffes bei Temperaturen zwischen 150 und 280°C
- 10 unter Bildung der entsprechenden Bernsteinsäureanhydride, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoffe Alkoxide des Titans, Zirkons, Vanadins oder Aluminiums verwendet werden.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß C_2 - bis C_4 -Alkoxide eingesetzt werden.
- 20 3. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Bernsteinsäureanhydride mit mittleren Molekulargewichten M_n von 200 bis 350 zur Herstellung von Korrosionsschutzmitteln.
4. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Bernsteinsäureanhydride mit mittleren Molekulargewichten M_n von 250 bis 3000 zur Herstellung von Mineralölhilfsmitteln.

25

30

35

40

THIS PAGE BLANK (USPTO

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)